Einwirkung von Phenylisocyanat
auf
Stickstoff-Benzylanisaldoxim.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen
vorgelegt von
Hermann Breunlin
aus Mannheim.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie unter Leitung des Herrn Professor Dr. Beckmann ausgeführt.

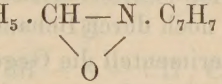
Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Beckmann, für die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit in so liebenswürdiger Weise zu teil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

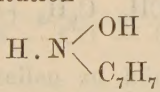
https://archive.org/details/IA41535711_0154

Einleitung.

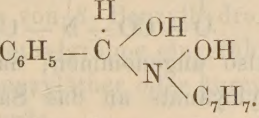
Bekanntlich veranlassten E. Beckmann die bei dem Synaldoxim mit Phenylcyanat erhaltenen Ergebnisse, dasselbe Agens auch auf den daraus durch Behandlung mit Benzylchlorid entstehenden Benzyläther einwirken zu lassen, in dem nach der Formulierung



keine Hydroxylgruppe angenommen wird. Beckmann geht bei der Begründung dieser Formel von der Ansicht aus, dass bei der synthetischen Darstellung des β-Benzaldoximbenzyläthers aus Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin, welch' letzterem nach Behrends Untersuchungen die Konstitution

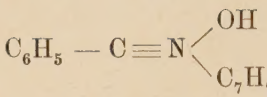


zukommt, durch eine einfache Zusammenlagerung intermediär die folgende Verbindung entsteht:

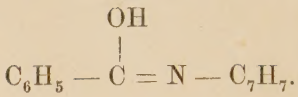


Durch Wasserabspaltung geht dann der genannte Äther hervor, und zwar sind je nach der Art, in der man sich diesen Wasseraustritt denkt, drei verschiedene Formeln möglich:

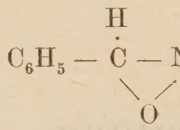
I.



II.

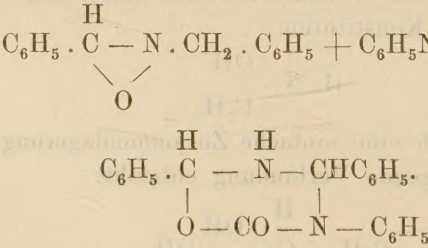


III.



Die Formeln über Typus I und II wurden schon früher erwähnt, gelegentlich der Erörterung über die Konstitution des Benzaldoxims.[1]) Formel I ist auch von V. Meyer[2]) und A. Hantzsch[3]) diskutiert worden. Beckmanns Versuche nun stehen alle im Einklange mit der Formel III; weder durch Behandlung des β-Benzaldoximbenzyläthers mit Säurechloriden, wie Benzoylchlorid und Acetylchlorid, noch durch Behandlung mit Phenylisocyanat konnte experimentell die Gegenwart einer fertigen Hydroxylgruppe nachgewiesen werden.

Demgemäss wurde auch unter Berücksichtigung der Formel III dem Reaktionsprodukt von Benzaldoximbenzyläther und Phenylisocyanat nach folgender Gleichung die Formel zuerteilt[4])

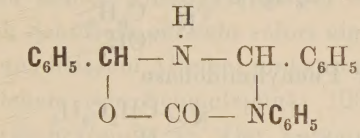


Es wurde also angenommen, dass die Carbonylgruppe des Phenylcyanats an das Sauerstoffatom, das

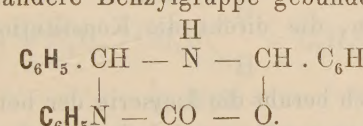
[1]) B. 1889, 431.
[2]) B. 1890, 598.
[3]) B. 1890, 1246.
[4]) Annalen 273, Beckmann und Fellrath.

Stickstoffatom an Stelle eines Methylenwasserstoffs im Benzyl gebunden ist.

Im Anschlusse an die Abhandlung von Beckmann und Fellrath, die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Stickstoff-Benzylbenzaldoxim betreffend, sollen in vorliegender Arbeit einige Versuche angeführt werden, die näheren Aufschluss über die Wirkung des Phenylcyanats geben. Wenn auch, wie schon gesagt, durch direkte Einlagerung des Phenylcyanats in den Äther die ringförmige Bindung zu Stande kommt, so giebt diese Reaktion immerhin noch keinen Aufschluss darüber, welche von den beiden Benzylgruppen des Äthers mit dem Stickstoff des Phenylcyanats in Bindung tritt, da auf beiden Seiten die Radikale die gleichen sind. Es kommt demnach ausser der bisher in der Fellrathschen Arbeit angenommenen Konstitutionsformel der Cyanatverbindung



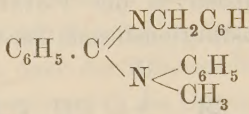
noch eine zweite Formel in Betracht, in der der Cyanatrest an die andere Benzylgruppe gebunden ist:



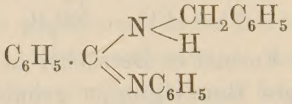
Um nun feststellen zu können, welche von den beiden Formeln den Vorzug verdient, wurde im folgenden die eine von den beiden Benzylgruppen substituiert, indem durch Behandlung von β-Benzylhydroxylamin mit Anisaldehyd die Oxymethylgruppe eingeführt wurde, wodurch der Anisaldoximbenzyläther oder kurzweg Anisstickstoffäther erhalten wurde.

Experimenteller Teil.

Im Anschlusse an die Beckmann-Fellrathsche Abhandlung sollen im folgenden erst, bevor die Versuche über das Einwirkungsprodukt von Phenylisocyanat auf Anisstickstoffäther beschrieben werden, zwei synthetische Darstellungen der Fellrathschen Methylbase I



sowohl wie der Phenylimidobase



erwähnt werden, die direkt die Konstitution erkennen lassen.

Bekanntlich beruht die Isomerie der beiden Methylbasen in der oben erwähnten Arbeit darauf, dass Methyl in denselben an verschiedene Stickstoffatome gebunden ist. Bemerkenswert ist, dass die Einführung von Methyl in das Benzyl-Phenyl-Benzenylamidin, oder kurzweg Phenylimidobase geheissen, eine Verschiebung der Doppelbindung zur Folge hat, indem man annimmt, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Base eine Jodverbindung entsteht, aus der Jod in Verbindung mit dem am Stickstoff gebundenen Wasserstoff austritt.

Die synthetische Darstellung dieser Methylbase I geschah durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf

Benzylanilin und nachträgliche Methylierung, da der Versuch, direkt die Base durch Behandlung von Benzylmethylamin und Benzanilidimidchlorid darzustellen, zur isomeren Methylbase II führte.

Im folgenden nun gelang es, die Methylbase I synthetisch darzustellen und zwar durch Einwirkung von Benzylamin auf Benzoylchlorid in alkalischer Lösung, Überführen dieses Reaktionsproduktes in das Imidchlorid mittelst Phosphorpentachlorid und nachheriger Behandlung des entstandenen Benzoylbenzylimidchlorids mit Monomethylanilin.

1. Einwirkung von Benzylamin auf Benzoylchlorid in alkalischer Lösung.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur reagieren molekulare Mengen beider Flüssigkeiten bei Gegenwart von Alkali. Durch Schütteln entsteht sofort ein fester weisser Körper, der, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, kleine weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 105° liefert und reines Benzoylbenzylamin ist. Der Vorgang erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . COCl + C_6H_5 . CH_2N\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = C_6H_5CO . NHC_7H_7 + HCl.$$

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylbenzylamin.

Zur Darstellung des Benzoylbenzylimidchlorids wurde nach der von Wallach[1]) gegebenen Vorschrift verfahren.

Gleiche Moleküle beider Verbindungen wurden bei Abschluss von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand.

---

[1]) Annalen 184, S. 79.

Sodann wurde das nebenbei entstehende Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestilliert, ebenfalls auf dem Wasserbade. Der Rückstand blieb flüssig. Das in der Lösung enthaltene Imidchlorid wurde solange mit über Natrium getrocknetem Petroläther geschüttelt, bis die Flüssigkeit nahezu klar wurde. Nach dem Abgiessen der Petrolätherlösung von den ungelöst zurückbleibenden Phosphorschmieren wurde die Lösung zum Teil eingedampft.

Die Bildung des Imidchlorids geschah nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CONHC_7H_7 + PCl_5 = C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N . C_7H_7 \\ \diagdown Cl\end{matrix} + POCl_3 + HCl.$$

3. Behandlung des Benzoylbenzylimidchlorids mit Monomethylanilin.

Wirken gleiche Moleküle beider Verbindungen auf einander ein, das man wegen der leichten Zersetzlichkeit des Imidchlorids an der Luft am besten in der Weise bewerkstelligt, dass man zu der Petrolätherlösung solange Methylanilin hinzufügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so fällt sofort unter starker Erwärmung ein weisser Körper aus. Mit Äther behandelt zur Entfernung etwaig überschüssigen Anilins wurde sodann der Niederschlag mit Kalilauge und etwas Wasser versetzt und im Schütteltrichter mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde die Methylbase I. in grossen schönen Krystallen erhalten vom Schmelzpunkt 90°.

Der Prozess erfolgte nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NC_7H_7 \\ \diagdown Cl\end{matrix} + C_6H_5NH(CH_3) = C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N . C_7H_7 \\ \diagdown N\!<\!\begin{matrix}C_6H_5 \\ CH_3\end{matrix}\end{matrix} + HCl.$$

Phenyl-Benzyl-Benzenylamidin.
(Methylbase I.)

Dass die so erhaltene Base identisch ist mit der aus dem Carbanilidoprodukt resultierenden Methylbase I., wurde daran erkannt, dass beim Mischen beider Verbindungen der Schmelzpunkt keine Veränderung erleidet.

Diese Methode zur Darstellung der Methylbase I. gab gleichzeitig Veranlassung zu einer neuen synthetischen Gewinnung der Phenylimidobase, die nach Beckmann und Fellrath aus dem Carbanilidoprodukt durch Abspaltung der Kohlensäure mittelst Natriumalkoholat entsteht. Lässt man statt Monomethylanilin bloss Anilin in molekularen Mengen auf das oben erwähnte Benzoylbenzylimidchlorid in der bekannten Weise einwirken, so erhält man kleine säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 100°. Durch Zusammenschmelzen dieser Verbindung mit der aus dem Carbanilidoprodukt gewonnenen Phenylimidobase erlitt der Schmelzpunkt keine Veränderung, woraus ihre Identität erfolgt.

Bei der Darstellung des Benzoylbenzylimidchlorids muss hier noch eines Umstandes erwähnt werden. Bei dem ersten Versuch wurde nämlich verhältnismässig lange Zeit auf dem Wasserbade beim Abdestillieren des Phosphoroxychlorids erwärmt. Die Folge davon war, dass nach dem Erkalten plötzlich ein Teil des in der Lösung enthaltenen Imidchlorids fest wurde und sich in kleinen gelben Stäbchen abschied. Das Produkt war in Äther unlöslich und schmolz bei 230°. Der hohe Schmelzpunkt liess, da der Körper auch keine Chlorreaktion gab, auf Kyaphenin, das Kondensationsprodukt von Benzonitril, schliessen, was auch durch das Zusammenschmelzen mit reinem Kyaphenin an dem unverändert gebliebenen Schmelzpunkt seine Bestätigung fand. Die Bildung von Kyaphenin zeigte, dass durch allzu langes Erhitzen eine tiefgreifende Veränderung stattgefunden hatte. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte beim Eindunsten Benzanilid vom Schmelzpunkt 160°.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Stickstoffbenzylanisaldoxim.

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung des Stickstoffbenzylanisaldoxims oder Anisstickstoffäthers diente das β-Monobenzylhydroxylamin. Letzteres wurde nach der von Behrend[1]) gegebenen Vorschrift erhalten aus Dibenzylhydroxylamin, dem Einwirkungsprodukt von salzsaurem Hydroxylamin, Benzylchlorid und Soda in alkoholischer Lösung und zwar dadurch, dass das Dibenzylhydroxylamin mittelst Ferricyankalium bei Gegenwart von freiem Alkali in Benzylisobenzaldoxim übergeführt wurde. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Dampfstrom konnte dieses Benzylisobenzaldoxim leicht in β-Monobenzylhydroxylamin und Benzaldehyd gespalten werden.

Die Darstellung des Anisstickstoffäthers geschah durch Einwirkung von Anisaldehyd auf β-Benzylhydroxylamin.[2])

Reagieren molekulare Mengen salzsaures β-Benzylhydroxylamin und Anisaldehyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat, so entsteht der Anisstickstoffäther nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2N\begin{cases}H\\OH\end{cases} + C_6H_4(OCH_3)CHO =$$

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH-N-CH_2C_6H_5\\O\end{cases} + H_2O,$$

wenn man, wie schon erwähnt wurde, dem β-Benzylhydroxylamin die Formel

$$C_6H_5 . CH_2 . N\begin{cases}H\\OH\end{cases}$$

zuerteilt.

[1]) Annal. 257, 258.

[2]) Ber. 1890, 1689.

Die Einwirkung beider Verbindungen findet schon in der Kälte statt. Nach beendeter Reaktion wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, um das gebildete kohlensaure Natron zu lösen. Sodann wird im Schütteltrichter mit Äther ausgezogen. Wegen des in Lösung vorhandenen kohlensauren Natrons muss der Äther mehrere Male mit Wasser gewaschen werden; die letzten Spuren Wasser entfernt man mit Na. sulf. sicc. Aus der ätherischen Lösung krystallisiert in kurzer Zeit der Anisstickstoffäther in durchsichtigen Blättchen aus. Auch aus dem alkoholischen Waschwasser fällt noch in reichlicher Menge Anisstickstoffäther aus und zwar in weissen tafelartigen Krystallen von briefcouvertartiger Gestalt. Der Schmelzpunkt ist 108° — 109°. Ein ganz reines Produkt erhält man durch einmaliges Lösen in wenig Benzol unter Kochen auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich der Anisstickstoffäther sofort wieder aus und bildet, auf Thon getrocknet, weisse seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 110°. (Als früheren Schmelzpunkt betrachtete man 106°—107°.)

Das anfangs zur Verwendung gekommene Phenylisocyanat wurde dargestellt nach der von Goldschmidt angegebenen Weise durch Destillation von Phenylurethan mit Phosphorsäureanhydrid[1]) und war frei von Salzsäure.

Der Anisstickstoffäther wurde nun in Benzol gelöst und mit der molekularen Menge Phenylisocyanat versetzt.

Dabei war von Bedeutung, ob die Reaktion in der Kälte oder in der Wärme stattfand. Die Beobachtung ergab zweierlei, nämlich, dass durch Einwirkung in der Kälte sich zwei Körper mit ganz verschiedenem Schmelzpunkte bildeten, während in der Wärme vorzugsweise nur ein Körper resultierte, wenn auch der nicht ganz einheitliche Schmelzpunkt vermuten liess, dass der andre und zwar bedeutend höher schmelzende sich auch, allerdings nur in Spuren, gebildet hatte.

[1]) B. 1892, S. 2578, Anm.

Vorversuche ergaben folgendes:

1) Der Anisstickstoffäther, in kaltem Benzol gelöst und mit der molekularen Menge Phenylcyanat versetzt, wurde nach längerem Schütteln ungefähr vierzehn Tage lang in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen sich selbst überlassen; nach dieser Zeit hatte sich ein weisser krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 165° ausgeschieden. Da aber der Versuch in der Kälte ausgeführt wurde, um möglichst eine Zersetzung des Phenylcyanats durch Wasserdampf zu vermeiden, so musste auch während der vierzehntägigen Einwirkungsdauer das die Lösung enthaltende Kölbchen gut verschlossen gehalten werden, damit nicht etwa durch Zutritt von Luft eine Zersetzung des Phenylcyanats in Diphenylharnstoff eintreten konnte.

2) Der Anisstickstoffäther wurde in der zehnfachen Menge Benzol unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die Lösung wurde dann rasch abgekühlt und mit der molekularen Menge Phenylcyanat versetzt. Nach etwa 8 Tage langem Stehen in einem gut verschlossen gehaltenen Kölbchen schied sich ein weisser krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 167° aus. Die abgegossene Lösung ergab nach dem Verdunsten des Benzols ein Produkt, das bei 126° schmolz, — ein Beweis, dass bei der Behandlung von Anisstickstoffäther mit Phenylisocyanat ein Gemisch zweier verschiedener Körper sich ergiebt. — Die Trennung beider gelang später dadurch, dass nach Abdunsten der Benzollösung der gelbgefärbte krystallinische Rückstand des Gemisches mit Äther ausgewaschen und dieser Waschäther für sich allein behandelt wurde. Nach dem Verdunsten des Waschäthers hinterblieb ein teils öliger, teils krystallinischer Rückstand mit dem nicht einheitlichen Schmelzpunkt von 140° — 143°. Dieser Rückstand wurde wieder mit Benzol versetzt, worin sich ein Teil löste. Der darin unlösliche Teil, auf Thon getrocknet und aus heissem

Alkohol umkrystallisiert, liefert weisse seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 176°. Der in dem Benzol gelöste Teil erwies sich als das niedrig schmelzende Produkt, das teilweise durch den Waschäther in Lösung gegangen war. Nach dem Abdunsten des Benzols und Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wird letzterer Körper in kleinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 128° erhalten.

Von dem hochschmelzenden Körper, der im Verhältnis zu dem bei 128° schmelzenden Produkt nur in ganz geringen Mengen sich bildete und von dem infolgedessen die Konstitution nicht genügend festgestellt werden konnte, wird am Schlusse der Arbeit noch die Rede sein.[1])

a) Einwirkung von Phenylisocyanat auf Anisstickstoffäther in der Kälte.

Nach den Resultaten, die sich aus den angestellten Vorversuchen ergaben, wurden nun in grösseren Mengen Anisstickstoffäther mit Phenylcyanat versetzt in Benzollösung, und zwar wurde die Lösung in einem Kölbchen so lange geschüttelt, bis der stechende Geruch nach Phenylcyanat allmählich verschwunden war. Nach etwa 8 Tage langem Stehen unter Luftabschluss wurde dann die Flüssigkeit, aus der mit Beginn des vierten Tages der hochschmelzende Körper sich ausgeschieden hatte, abgedunstet. Es hinterblieb ein gelb gefärbter krystallinischer Rückstand, der, mit Äther gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert, die schon erwähnten weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 128° lieferte und im folgenden als Carbanilidoprodukt bezeichnet ist.

---

[1]) Inzwischen ist in einer ähnlichen Arbeit des Herrn Schwiesau ein voraussichtlich analoger hochschmelzender Körper bereits in grösseren Mengen erhalten worden, der hoffentlich auch die Konstitutionsbestimmung des in Rede stehenden Körpers in nächster Zeit ermöglicht.

b) Einwirkung in der Wärme.

Da die Einwirkungsdauer in der Kälte so lange Zeit erforderte, wurden die molekularen Mengen Anisstickstoffäther und Phenylisocyanat in Benzollösung in einem Kölbchen auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Geruch nach Phenylcyanat verschwunden war. Um möglichst die Zersetzung des Phenylcyanats durch Wasserdampf zu verhüten, war das Kölbchen mit langem Steigrohr versehen. Nach beendeter Reaktion wurde in bekannter Weise wieder das Benzol abgedunstet, und auch hier hinterblieb wieder der teils ölige, teils krystallinische gelbe Rückstand. Mit Äther gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert, wurde ebenfalls das Carbanilidoprodukt in den glänzenden weissen Nadeln von Schmelzpunkt 128° erhalten.

Analyse des Carbanilidoprodukts.

I. 0,1739 g gaben 0,0883 H_2O und 0,4667 CO_2.
II. 0,2170 g „ 0,1110 H_2O „ 0,5811 CO_2.
III. 0,2102 g „ 15,4 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 733 mm Druck.
IV. 0,2536 g gaben 17,6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 740 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{22}H_{20}O_3N_2$:	I.	II.	III.	IV.
C 73,33	73,20	73,03		
H 5,55	5,64	5,66		
N 7,77			7,87	7,89.

Das analytische Ergebnis findet seine Bestätigung in der Molekulargewichtsbestimmung.

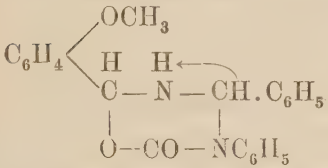
Gefriermethode in Benzol (K = 50).

g Substanz.	g Benzol.	Erniedrigung.	Molekulargewicht.
0,2801	22,10	0,182	348
0,6805	22,10	0,422	364

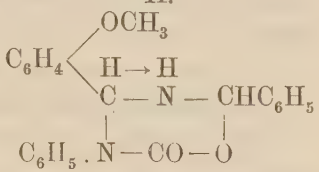
Die Formel $C_{22}H_{20}O_3N_2$ verlangt das Molekulargewicht 360.

Bei der Bestimmung der Konstitutionsformel dieses Carbanilidoprodukts sind je nach der Art der Bindung des Stickstoffs der Cyanatgruppe zwei Annahmen möglich. Analog der Fellrathschen Arbeit kann man sich demnach bei der Vereinigung von Stickstoffbenzylanisaldoxim mit Phenylcyanat letzteres direkt so in den Äther eingelagert denken, dass unter mehrfacher Verschiebung von Wasserstoff ein sechsgliederiger Ring entsteht nach den im Eingange dieser Arbeit erwähnten beiden Formeln:

I.



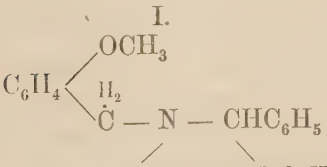
II.



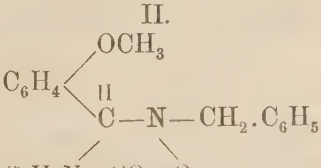
also, dass sich die im Anisstickstoffäther ursprünglich vorhanden gewesene Bindung zwischen N und O durch die Anlagerung der Cyanatgruppe gelöst hat und ein Wasserstoffatom der Benzyl- resp. Anisylgruppe an jenes Stickstoffatom gewandert ist, wodurch dann zwischen dem um ein Atom Wasserstoff ärmer gewordenen Kohlenstoff der Benzyl- resp. Anisylgruppe und dem Stickstoff des Cyanatrests Bindung eingetreten ist.

Eine andere Annahme wäre vielleicht die, dass man sich bei der Einlagerung von Phenylcyanat in den Anisstickstoffäther anstatt der sechsgliederigen Ringbildung eine solche mit fünf Gliedern denken könnte, die auch naturgemäss vielleicht die einfachere ist nach den Formeln:

I.



II.



Denn während unter der Annahme des sechsgliederigen Ringes, wobei unter Wasserstoffverschiebung die Benzylgruppe in die Benzylidengruppe und die Anisylgruppe in die Anisylidengruppe übergeht, diese bei der nachherigen Spaltung mittelst Natriumamalgam erst wieder in die Benzyl- resp. Anisylgruppe übergeführt werden müssen, bleibt bei der Annahme des fünfgliederigen Ringes die betreffende Gruppe von Anfang an bestehen.

Indessen ist, obwohl auch von den vorstehenden beiden letzten Formeln die beobachteten Reaktionen gedeutet werden können, einstweilen noch an der früheren Formulierung der Carbanilidoverbindung mit sechsgliederigem Ringe festgehalten worden.

Aufspaltungsversuche des Carbanilidoprodukts.

Beim Erhitzen der trockenen Substanz mit conc. Jodwasserstoffsäure tritt der Geruch nach Benzyljodid auf, was ausser auf einer Abspaltung von Benzyl auch auf der Reduktion von frei werdendem Benzaldehyd beruhen kann.

Mit conc. Schwefelsäure entsteht in der Kälte eine grün gefärbte Lösung; beim Ausgiessen auf Eis scheidet sich sofort ein weisser krystallinischer Körper aus, der, in Äther gelöst und aus Alkohol umkrystallisiert, das unveränderte Carbanilidoprodukt vom Schmelzpunkt 128° zurückliefert.

Von conc. Salzsäure bleibt der Körper ebenfalls unangegriffen; selbst beim Erwärmen bis zum Sieden tritt keine Reaktion ein.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Carbanilidoprodukt.

Wenn schon nach den vorhergegangenen Versuchen es wahrscheinlich ist, dass das Phenylisocyanat nicht mit einer Hydroxylgruppe in bekannter Weise unter Bildung der Gruppe —O—CO—N . HC_6H_5 reagiert hatte, wie

ursprünglich von H. Goldschmidt angenommen wurde, so wird dies noch anschaulicher durch das Verhalten des Carbanilidoprodukts gegen Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung. Durch die Einwirkung dieses Agens wird dem Körper Kohlendioxyd entzogen, ohne dass Anilin sich abspaltet, ein Beweis, dass der Stickstoff des Phenylcyanats anderweitig in Bindung getreten ist, wie dies die oben erwähnten Formeln veranschaulichen.

Man löst zu dem Zwecke die abgewogene Menge des Carbanilidoprodukts in heissem Alkohol, ebenso die zur Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd erforderliche Menge Natrium, giesst beide Lösungen heiss zusammen und erwärmt darauf noch eine kurze Zeitlang. Es scheidet sich bald kohlensaures Natron aus, was an der auftretenden Trübung zu erkennen ist — ein Beweis, dass in der That sich Kohlendioxyd abgespalten hat. Sodann wird nötigenfalls von dem ausgeschiedenen Natriumcarbonat abfiltriert und die Lösung mit Äther extrahiert. Nach mehrmaligem Waschen der ätherischen Lösung und nach dem Trocknen mit Na. sulf. sicc. resultiert nach dem Verdunsten des Äthers ein braunes Öl, das nur äusserst schwierig zum Krystallisieren zu bringen war. Auffallend war der während des Verdunstens des Äthers auf dem Wasserbade auftretende Geruch nach Benzaldehyd, was zur Annahme zwang, dass das Reaktionsprodukt in freiem Zustande einer sofortigen Zersetzung unterliegt. Nach etwa 3 Wochen langem Stehen an Luft schieden sich nach mehrmaligem Lösen in Äther unter fortwährender Abspaltung von Benzaldehyd an der Wand des Gefässes kleine ölige Nädelchen ab vom Schmelzpunkt 61°, die als Anisylidenanilin erkannt wurden. Zur Identificierung wurde diese Verbindung synthetisch dargestellt und zwar durch Einwirkung molekularer Mengen Anisaldehyd und Anilin in alkoholischer Lösung. Die Reaktion tritt schon in der Kälte ein. Nach dem Abdunsten des Alkohols erstarrt die Flüssigkeit sofort

zu lauter kleinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 61°. Aus Äther sehr langsam umkrystallisiert scheiden sich grosse tafelförmige Krystalle aus, die nicht selten die Grösse von zwei Centimeter erreichen. Das aus Äther umkrystallisierte und gereinigte Produkt schmilzt bei 65°. Beim Zusammenschmelzen des erhaltenen Körpers mit dem auf synthetischem Wege gewonnenen Anisylidenanilin erleidet der Schmelzpunkt keine Veränderung, woraus zu schliessen ist, dass beide Verbindungen identisch sind.

Analyse des Anisylidenanilins.

I. 0,1540 g gaben 0,0874 H_2O und 0,4515 CO_2.
II. 0,2542 g „ 0,1429 H_2O „ 0,7431 CO_2.
III. 0,2023 g „ 12,4 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 736 mm Druck.
IV. 0,2242 g gaben 13,0 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{13}ON$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C 79,62	79,95	79,70		
H 6,11	6,30	6,24		
N 6,63.			6,64	6,73.

Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigt obige Formel.

Gefriermethode in Benzol (K = 50).

g Substanz.	g Benzol	Erniedrigung.	Molekulargewicht.
0,3242	21,54	0,365	206
1,0398	21,54	1,150	209

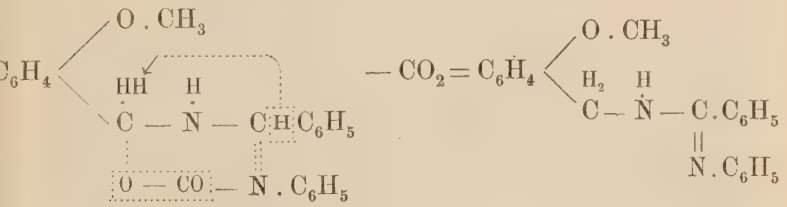
Die Formel $C_{14}H_{13}ON$ verlangt das Molekulargewicht 211.

Der Geruch nach Benzaldehyd, der beim Abdunsten des Äthers wahrgenommen wurde, trat noch viel intensiver auf, als das resultierende Öl mittelst verdünnter Schwefel-

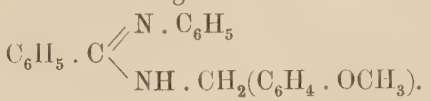
säure zu reinigen versucht wurde[1]). Infolge dieser leichten Zersetzlichkeit des öligen Produkts an der Luft musste darum von einer Analyse und Molekulargewichtsbestimmung abgesehen werden.

Waren nun bei der Abspaltung von Kohlensäure keine Umlagerungen eingetreten, so erschien es möglich, dass das entstandene ölige Produkt ausser Anisylidenanilin und Benzaldehyd ein Amidinderivat enthalten könne. Durch die Abspaltung von Kohlensäure kann nämlich zwischen dem Kohlenstoff der Methingruppe im Benzylidenrest sowohl wie im Anisylidenrest und dem Stickstoff des Phenylcyanats doppelte Bindung unter Verschiebung von Wasserstoff eingetreten sein. Nach den im Anfange gemachten beiden Annahmen sind demgemäss auch hier wieder zwei Fälle möglich nach den Formeln:

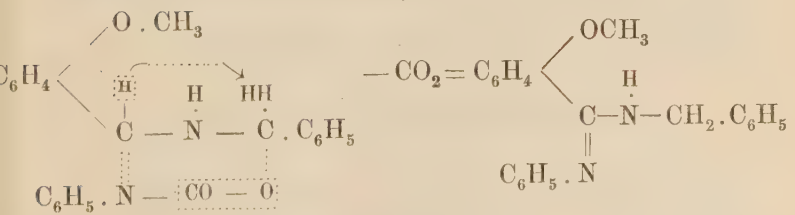
I.



oder als Amidinderivat geschrieben:



II.



[1]) B. 1890, S. 3337.

als Amidin:

$$C_6H_4(O\,.\,CH_3)\,.\,C\begin{cases}=N\,.\,C_6H_5\\ -NH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5,\end{cases}$$

je nachdem die doppelte Bindung im Benzyliden- oder Anisylidenrest stattfindet.

Welcher von den beiden Formeln der Vorzug zu geben war, darüber entschied die synthetische Darstellung beider Amidine.

Das aus Formel I resultierende Amidin, das den Anisylrest in der Imidgruppe enthält, wurde dargestellt durch Behandlung von Anisylamin mit Benzanilidimidchlorid nach der Formel:

$$C_6H_5\,.\,C\begin{cases}=NC_6H_5\\ -Cl\end{cases} + \underset{H}{\overset{H}{}}:N\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4(OCH_3) = HCl +$$

$$C_6H_5\,.\,C\begin{cases}=NC_6H_5\\ -NH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4(OCH_3).\end{cases}$$

Die Darstellung von Anisylamin erfolgte durch Reduktion von Anisaldoxim mit Natriumamalgam und Eisessig, während die von Benzanilidimidchlorid in bekannter Weise nach der von Wallach gegebenen Vorschrift geschah. Das hieraus entstehende Amidin wurde fest erhalten und schmolz bei 98°.

Das aus Formel II entstehende Amidin mit dem Benzylrest in der Imidgruppe liess sich darstellen durch Behandeln von Anilin mit Anissäurechlorid, Überführung in Imidchlorid und Einwirkung von Benzylamin nach den Formeln:

$$C_6H_4(OCH_3).COCl + C_6H_5NH_2 = C_6H_4(OCH_3)CON.HC_6H_5 + HCl.$$

$$C_6H_4(OCH_3)CONHC_6H_5 + PCl_5 =$$

$$C_6H_4(OCH_3)C\begin{cases}=N\,.\,C_6H_5\\ -Cl\end{cases} + HCl + POCl_3.$$

Anisylanilidimidchlorid.

$$C_6H_4(O\,.\,CH_3)C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}:N\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5 =$$

$$HCl + C_6H_4(O\,.\,CH_3)C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown NH\,.\,CH_2C_6H_5\end{matrix}$$

und wurde als öliges Produkt erhalten. Mittelst Phenylsulfochlorid in die entsprechende Sulfonverbindung übergeführt, wurde das Öl fest und schmolz bei 132°. Da die Vermutung nahe lag, dass das nach der Abspaltung von Kohlensäure entstandene Öl mit diesem letzteren synthetisch dargestellten Amidin identisch sein könnte, wurde ersteres direkt mit Phenylsulfochlorid in alkalischer Lösung behandelt. Nach vollendeter Reaktion und nach dem Verjagen des überschüssigen Phenylsulfochlorids auf dem Wasserbade wurde das in der Kalilauge herumschwimmende zähflüssige Öl mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Wasserdampf destilliert zur Entfernung des auftretenden Benzaldehyds. Der Rückstand wurde sodann wieder mit Äther aufgenommen und mit Na. sulf. sicc. getrocknet. Aus dieser Lösung krystallisierten nach kurzer Zeit glänzende weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 132°. Durch Zusammenschmelzen beider Sulfonverbindungen wurde an dem unverändert gebliebenen Schmelzpunkt erkannt, dass beide identisch sind. — Hiermit ist der Beweis geliefert, dass die doppelte Bindung zwischen dem Stickstoff der Cyanatgruppe und dem Kohlenstoff des Anisrestes stattgefunden hat und somit die Formel II

$$C_6H_4(OCH_3)\,.\,C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown NH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

(Benzyl-Phenyl-Methoxybenzenylamidin)

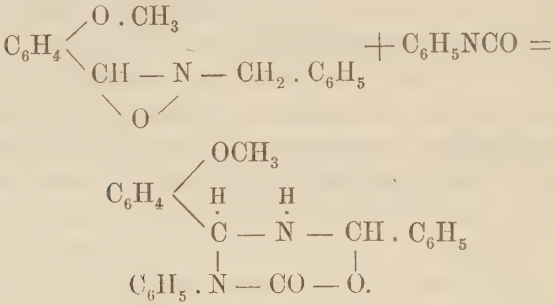
die richtige ist.

Analyse der Sulfonverbindung des Amidins.

0,1252 g Substanz gaben 7,0 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 732 mm Druck.

Berechnet für $C_{27}H_{24}N_2O_3$:	Gefunden:
N 6,14.	6,4.

Demgemäss findet durch direkte Einlagerung von Phenylisocyanat in den Anisstickstoffäther die Ringbildung nach folgender Formel statt:



Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Carbanilidoprodukt.

Einen weiteren Einblick in die Konstitution des Carbanilidoprodukts gewährt auch das Verhalten desselben gegen alkoholisches Ammoniak. Bei zweistündigem Erhitzen damit im zugeschmolzenen Rohre auf dem Wasserbade scheidet sich am oberen Teile des Rohres festes krystallinisches Ammoniumcarbonat aus, und beim Abdunsten der alkoholischen Flüssigkeit hinterbleibt ein braunes dickflüssiges Öl, das, an der Luft ausgebreitet, unter Abspaltung von Benzaldehyd, was an dem ziemlich stark auftretenden Geruch erkennbar ist, allmählich fest wird. Dies Produkt besitzt keinen einheitlichen Schmelzpunkt, woraus hervorgeht, dass ein Gemisch vorliegt. Auf Thon mit Petroläther gewaschen, verschwindet bald vollständig der Geruch nach Benzaldehyd, und der krystallinische Rückstand ist Anisylidenanilin vom Schmelzpunkt 61°. Mit dem synthetisch dargestellten Anisylidenanilin gemischt und zusammengeschmolzen, bleibt der Schmelzpunkt unverändert. Der Vorgang, der bei der

Behandlung des Carbanilidoprodukts mit alkoholischem Ammoniak stattfindet, lässt unter Abspaltung von Kohlensäure wiederum Benzaldehyd und Anisylidenanilin in dem Carbanilidoprodukt erkennen, analog dem Vorgange bei der Behandlung mit Natriumalkoholat. — Wegen der sofort an der Luft eintretenden Zersetzung des Öls musste auch hier von einer Analyse und Molekulargewichtsbestimmung abgesehen werden.

Dass bei der Einwirkung von Phenylisocyanat und darauffolgender Behandlung mit Ammoniak, bezw. einigen organischen Basen, im Anisstickstoffäther die Benzylgruppe sowohl wie die Anisylgruppe nicht unverändert bleibt, sondern leicht in die Benzyliden- resp. Anisylidengruppe übergeht, dafür spricht der Vorgang bei der Behandlung der öligen Base mit essigsaurem Phenylhydrazin.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des mittelst alkoholischem Ammoniak erhaltenen Öls mit wässerigem, essigsaurem Phenylhydrazin, so scheidet sich sofort ein Gemisch von Benzylidenphenylhydrazin und Anisylidenphenylhydrazin aus. Zur Identificierung wurden diese beiden Hydrazidverbindungen synthetisch dargestellt und zwar durch Einwirkung von Benzyliden- resp. Anisylidenanilin auf Phenylhydrazin. Nach kurzer Zeit entstanden auch beide Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar lag der Schmelzpunkt des nicht weiter gereinigten und umkrystallisierten Benzylidenphenylhydrazins bei etwa 143°, der des Anisylidenphenylhydrazins bei etwa 93°.

Eine quantitative Bestimmung dieses auf einem Filter getrockneten Gemisches beider Hydrazidverbindungen, bei der von einer vorherigen Isolierung des Öls abgesehen wurde, ergab, dass auf je ein Molekül Anisstickstoffäther zwei Moleküle des Benzylidenphenylhydrazid- und Anisylidenphenylhydrazidgemisches ent-

standen, wonach die Verdrängung eines Wasserstoffatoms aus dem Benzyl- resp. Anisylrest wahrscheinlich ist.

9,4475 g Substanz müssen ergeben bei Abspaltung von zwei Molekülen des Hydrazidgemisches von je

1 Molekül	Benzaldehyd	— 0,2775	g	Hydrazid
u. 1 „	Anisaldehyd	— 0,2987	„	„
	zusammen	0,5762	g	„
	in Wirklichkeit erhalten	0,5372	„	„

0,3813 g Substanz müssen ergeben bei Abspaltung von zwei Molekülen des Hydrazidgemisches von je

1 Molekül	Benzaldehyd	— 0,2399	g	Hydrazid
u. 1 „	Anisaldehyd	— 0,2545	„	„
		0,4944	g	„
	in Wirklichkeit erhalten	0,4513	„	„

Der gleiche Versuch wurde nun auch mit dem Produkt, das mittelst Natriumalkoholat erhalten wurde, angestellt. — Abweichend von dem vorgehenden Versuche spaltet sich bei diesem letzteren Produkt statt zweier Moleküle nur ein Molekül des Benzyliden- und Anisylidenphenylhydrazidgemisches ab.

So müssten ergeben

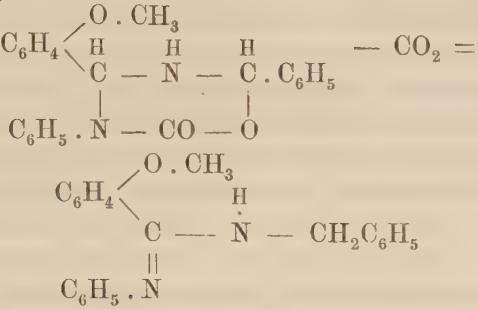
0,1998 g Substanz bei Abspaltung von zwei Molekülen des Gemisches für je

1 Molekül	Benzaldehyd	— 0,1236	g	Hydrazid
und 1 Molekül	Anisaldehyd	— 0,1333	„	„
	zusammen	0,2569	g	„
	in Wirklichkeit jedoch nur	0,1063	„	„

erhalten.

Der Unterschied dieser beiden letzterwähnten Reaktionen lässt sich vielleicht so deuten, dass bei der Behandlung mit alkoholischem Natrium in dem Carbanilidoprodukt ein Molekül Aldehyd eines Gemisches abgespalten wird neben der Amidinbildung, indem nämlich zwischen dem Stickstoff der Cyanatgruppe und dem Kohlenstoff des

Anisrestes doppelte Bindung eintritt nach der Formelgleichung:



während bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak glatt zwei Aldehydreste abgespalten werden.

Trennung des Hydrazidgemisches.

Frisch bereitet schmilzt das anfangs weisse, an der Luft sich rasch rot färbende Gemisch bei etwa 87° — 91°. Mit heissem Petroläther ausgekocht, scheidet sich nach dem Erkalten eine braune krystallinische Masse aus mit nicht einheitlichem Schmelzpunkt, etwa 93°. Die letzten Mengen mit Petroläther ausgekocht, waren dunkelrot gefärbt und konnten nur sehr schwierig aus verdünntem Alkohol krystallinisch erhalten werden, da schon bei kurzem Stehen an der Luft sofort Verharzung eintrat. Aus demselben Grunde war auch der Schmelzpunkt beider Verbindungen nicht recht einheitlich zu erhalten. Der Schmelzpunkt der ersteren lag, wie schon erwähnt wurde, bei etwa 93°, der der letzteren lag bei etwa 140°. Der Schmelzpunkt des synthetisch dargestellten Benzylidenphenylhydrazids lag ebenfalls bei 93°, der des Anisylidenphenylhydrazids bei 143°.

Diese Trennung des Hydrazidgemisches ist aber wegen der leichten Zersetzlichkeit des Produkts an der Luft keineswegs eine exakte. Durch folgende Vorversuche gelang es schliesslich, die Anwesenheit der Benzyliden- als auch der Anisylidengruppe genau nachzuweisen und beide von einander zu trennen. Es geschah dies durch

Schmelzen des Hydrazidgemisches mit festem Kalihydrat bei etwa 210° — 220°.

Zuerst wurde auf diese Weise ein Vorversuch mit dem synthetisch dargestellten Anishydrazid ausgeführt. Beim Schmelzen dieser Verbindung mit Kalihydrat und wenig Wasser im Reagensrohr im Ölbad trat nach dem Verdampfen des Wassers lebhafte Reaktion ein. Nach dem Erkalten wurde der bereits fest gewordene Rückstand in Äther und Wasser gelöst und im Schütteltrichter beide Lösungen von einander getrennt. Die wässerige Lösung wurde hierauf angesäuert, wodurch sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Körper ausschied. Mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Na. sulf. sicc. getrocknet, erwies sich der nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende krystallinische Körper als Anissäure mit dem Schmelzpunkt 184°. Beim Zusammenschmelzen mit reiner Anissäure wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

Ein weiterer Vorversuch behufs der Trennung der Benzylidengruppe von der Anisylidengruppe wurde in der Weise angestellt, dass eine Probe reiner Benzoësäure mit Anissäure innig gemischt und dies Gemenge durch Sublimation wieder zu trennen versucht wurde. Zu dem Zwecke erwärmt man das Gemisch am besten zwischen zwei Uhrgläsern einige Zeit auf etwa 100°. Bei dieser Temperatur sublimierte die Benzoësäure am oberen Glase in feinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 121°, während die Anissäure unverändert auf dem unteren Glase zurückblieb, was durch den Schmelzpunkt 184° erkannt wurde. Nach diesen Vorversuchen wurde nun das oben erwähnte rote Hydrazidgemisch in der zuletzt angegebenen Weise zu trennen versucht. In der That gelang es, durch Sublimation der Benzoësäure die Trennung des Gemisches herbeizuführen und auf diese Weise den Nachweis für die Anwesenheit von Benzoësäure und Anissäure in dem Hydrazidgemisch zu erbringen.

Einwirkung von Benzylamin auf das Carbanilidoprodukt.

Ein ganz andres Verhalten wie das bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak zeigt das Carbanilidoprodukt substituiertem Ammoniak, beispielsweise Benzylamin, gegenüber. Letzteres wirkt, wie nachfolgender Versuch zeigt, überhaupt nicht auf die Cyanatverbindung ein, während durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak beim Erwärmen sofort Kohlendioxyd abgespalten wird.

Analog dem Versuch mit alkoholischem Ammoniak wurden auch hier molekulare Mengen Carbanilidoverbindung und Benzylamin in Benzollösung im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich ein weisser krystallinischer Körper aus. Die Lösung wurde sodann abgegossen und eingedunstet. Es blieb ein weisser Rückstand, der ungereinigt etwa zwischen 117^0 — 121^0 schmolz. Der im Rohr zurückgebliebene Körper wurde in Äther, worin er sehr schwer löslich war, gelöst. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ebenfalls das Produkt mit dem Schmelzpunkt 117^0 — 121^0. Diesem Schmelzpunkt nach zu urteilen, lag die Vermutung nahe, dass Benzylamin gar nicht auf das Carbanilidoprodukt eingewirkt hatte. Es wurde deshalb das erhaltene Produkt mit dem Carbanilidoprodukt zusammengeschmolzen. Der unverändert gebliebene Schmelzpunkt von 128^0 bestätigte die ausgesprochene Vermutung. Ein weiterer Beweis dafür, dass beide Verbindungen nicht auf einander eingewirkt hatten, war der, dass am oberen Ende keine Abscheidung von kohlensaurem Benzylamin stattgefunden hatte.

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise abgeändert, dass das Carbanilidoprodukt im Reagensrohr mit etwas Benzylamin gekocht wurde. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugefügt, wodurch eine Abscheidung von Öl statthatte. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure

und Extrahieren mit Äther im Schütteltrichter hinterblieb nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und nach dem Trocknen mit Na. sulf. sicc. beim Verdunsten ein Öl, das, mit Petroläther und Äther gerieben, bald fest wurde. Ohne weitere Reinigung und ohne Umkrystallisieren schmolz das Produkt etwa bei 117°. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, wurde das unverändert gebliebene Carbanilidoprodukt in den glänzend weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 128° erhalten.

Reduktion des basischen Öls mit Natriumamalgam.[1])

Als ein weiteres Mittel zur Lösung der Konstitutionsfrage des Carbanilidoprodukts diente das Verhalten des Öls Reduktionsmitteln gegenüber, da, falls ein Amidin als Spaltungsprodukt vorlag, dieses nach den Untersuchungen von Paal und Busch[2]) infolge der Doppelbindung und der grösseren Labilität der Stickstoff enthaltenden Kette durch Reduktion leicht gespalten wird.

Das mittelst Natriumalkoholat von Kohlensäure befreite basische Öl wurde in absolutem Alkohol gelöst und dieser Lösung etwa doppelt so viel 3 — 4% Natriumamalgam als zur Reduktion theoretisch erforderlich ist, zugesetzt und zwar unter Kochen auf dem Wasserbade ungefähr 3 Stunden lang. Da sich, im Falle einer Amidinbildung, basische Spaltungsprodukte erwarten liessen, wurde nach Beckmann und Fellrath nach beendeter Reaktion mit Salzsäure angesäuert und darauf der Alkohol abgedunstet. Es hinterblieb ein gelb gefärbter Rückstand mit stark basischem Geruch. Mit wenig Wasser suspendiert und mit Alkali versetzt gab dieser Rückstand an Äther ein gelbes basisches Öl ab. Da nun als Spaltungsprodukte ein Gemisch primärer

[1]) Beckmann und Fellrath, Annal. 273.
[2]) B. 1889, 2683.

und secundärer Amine resultieren konnte, so wurde nach O. Hinsberg[1]) mit Phenylsulfochlorid behandelt, das zur Trennung von Basen sehr geeignet ist, indem die Amine bei der Behandlung mit diesem Agens bei Gegenwart von wässerigem Alkali Sulfonamide bilden, von denen die primären in Kalilauge löslich, die secundären dagegen unlöslich sind und die tertiären überhaupt keine Veränderung dadurch erleiden. — Zu dem Zwecke wird das durch Reduktion erhaltene basische Öl mit Alkali geschüttelt und so viel Phenylsulfochlorid zugesetzt, bis eben die Flüssigkeit darnach riecht. Beim Schütteln findet beträchtliche Erwärmung statt. Nach 3 — 4 Minuten langem Schütteln ist der Geruch des Phenylsulfochlorids schon teilweise verschwunden, durch Kochen wird er vollends verjagt. Nach beendeter Reaktion befindet sich in der Kalilauge ein brauner, unlöslicher Körper, eine secundäre Base. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat angesäuert, wodurch ein weisser Niederschlag entstand, in Äther leicht löslich. Es ist dies eine primäre Base. Die secundäre Base wurde sodann in heissem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sich nach dem Erkalten kleine weissgelbe Nadeln abschieden, die, mit Petroläther gewaschen und auf Thon getrocknet, bei 124° schmolzen. Die Vermutung liess auf Anisylanilinphenylsulfon

$$C_6H_5 . N \begin{cases} CH_2 . C_6H_4 . OCH_3 \\ SO_2C_6H_5 \end{cases}$$

schliessen. Zur Identificierung wurde das Anisylanilinphenylsulfon synthetisch dargestellt durch Reduktion des oben erwähnten Anisylidenanilins mittelst Natriumamalgam nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH = N . C_6H_5 \end{cases} + 2H = C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH_2 - NHC_6H_5 \end{cases}$$

[1]) B. 1890, 2963.

und nachherigem Behandeln mit Phenylsulfochlorid. Die nach der Reaktion in der Kalilauge unlöslich zurückbleibende secundäre Base, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 124° und ist reines Anisylanilinphenylsulfon. Durch Zusammenschmelzen mit dem erhaltenen Sulfon wird der Schmelzpunkt nicht verändert.

Analyse des Anisylanilinphenylsulfons:
0,1764 g gaben 0,1167 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{19}NSO_3$:	Gefunden:
S = 9,06.	9,05.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.
Gefriermethode.

g Substanz.	g Benzol.	Erniedrigung.	Molekulargewicht.
0,2519	16,0	0,220	358
0,3669	16,0	0,324	354

Die Formel $C_{20}H_{19}NSO_3$ verlangt das Molekulargewicht 353.

Die primäre Base ergab sowohl aus den teils wasserhellen, wohlausgebildeten tafelartigen, teils anders gebildeten Krystallen als auch durch den nicht einheitlichen Schmelzpunkt (etwa 50° — 60°) zu erkennen, dass sie aus einem Gemisch mehrerer Verbindungen bestand. Mit Äther aufgenommen waren die Krystalle zum Teil leicht löslich. Die zuletzt übrig gebliebenen tafelartigen Krystalle schmolzen, auf diese Weise mechanisch getrennt, bei etwa 100°. Durch fraktionierte Krystallisation nun gelang es, das Gemisch zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde letzteres in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen in Äther gelöst, sodann Petroläther zugesetzt bis zur wahrnehmbaren Trübung und darauf wieder so viel Äther, bis diese Trübung wieder verschwunden ist. Nach längerem Stehen an der Luft schieden sich an der Wand des Kölbchens kleine

Krystalle ab, während sich auf dem Boden ein dunkelgelb gefärbtes Öl ansammelte; ausserdem hatten sich grosse wasserhelle, teils durch die Mutterlauge gefärbte Krystalle nach und nach gebildet. Nach dem Abgiessen des Öls auf ein Uhrglas wurde es sogleich durch Reiben krystallinisch. Die grossen, in deutlichen Oktaëdern ausgebildeten Krystalle schmolzen bei 109° und wurden als das Phenylsulfon des Anilins erkannt. Das synthetisch dargetellte Produkt, das aus Alkohol ebenfalls in Oktaëderflächen krystallisierte, schmilzt auch bei 109°. Beim Zusammenschmelzen beider Körper bleibt der Schmelzpunkt konstant, ein Beweis, dass beide Verbindungen identisch sind.

Das fest gewordene Öl ist nur schwierig rein krystallinisch zu erhalten. Durch fraktionierte Krystallisation mit Äther und Petroläther in der erwähnten Weise sind deutlich zwei von einander verschiedene Krystallformen zu unterscheiden. Die eine oktaëdrisch, Phenylsulfonanilin, das sich noch teilweise im Öl befand, die andre in hellglänzenden durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 87°. Vermutet wurde die Phenylsulfonverbindung des Benzylamins, da dasselbe bezüglich seines Schmelzpunktes mit dem auf synthetischem Wege gewonnenen Phenylsulfonbenzylamin übereinstimmt und beim Zusammenschmelzen der beiden Körper konstant bleibt.

Somit spaltet sich die aus dem Carbanilidoprodukt erhaltene Imidobase bei der Reduktion mit Natriumamalgam und nachherigem Behandeln mit Phenylsulfochlorid in die Sulfone zweier primärer und einer secundären Base. Die primären Amine sind die Sulfone des

Benzylamins: $C_6H_5CH_2 . N\begin{matrix} H \\ SO_2 . C_6H_5 \end{matrix}$

und des

$$\text{Anilins: } C_6H_5 . N\begin{cases} H \\ SO_2 . C_6H_5. \end{cases}$$

Die secundäre Base dagegen ist das Phenylsulfon des

$$\text{Anisylanilins: } C_6H_5 . N\begin{cases} CH_2 . C_6H_4(OCH_3) \\ SO_2 . C_6H_5. \end{cases}$$

Mit dem Nachweis von Benzylamin, Anisylamin und Anilin wird demnach bestätigt, dass vorliegende Base ein Benzyl-Phenyl-Methoxybenzenylamidin ist und ihr die nachstehende Formel zukommt:

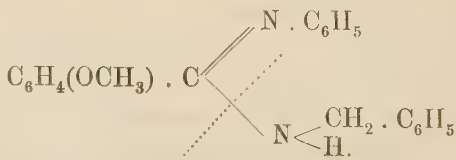
$$C_6H_4(OCH_3) . C\begin{cases} NC_6H_5 \\ N\begin{cases} H \\ CH_2 . C_6H_5. \end{cases} \end{cases}$$

Durch Aufnahme von Wasserstoff wird sie gespalten in Anisylanilin und Benzylamin nach der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases} OCH_3 \\ C - \overset{H}{N} - CH_2 . C_6H_5 \\ \quad \| \\ C_6H_5 . N \end{cases} + 2H_2 =$$

$$C_6H_4\begin{cases} OCH_3 \\ CH_2 . NHC_6H_5 \end{cases} + C_6H_5 . CH_2NH_2.$$

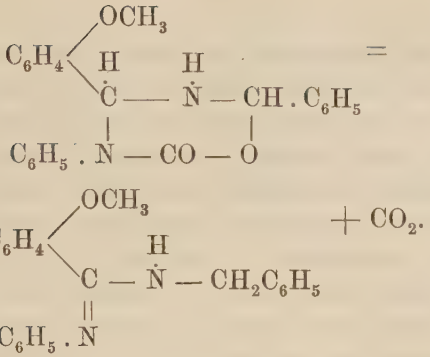
Die Spaltung tritt demnach nach folgendem Schema ein:



Somit ist mit dem Nachweis, dass aus dem Carbanilidoprodukt durch Abspaltung der Kohlensäure

Benzyl-Phenyl-Methoxybenzenylamidin

entsteht, auch seine Konstitution in der Hauptsache festgelegt, entsprechend der angegebenen Formel:



Die Konstitution des zweiten, bei 167° schmelzenden Körpers, dessen Kenntnis für die Beurteilung der Wirkungsweise des Phenylisocyanats gegenüber Stickstoffbenzylanisaldoxim von besonderer Wichtigkeit war, konnte indessen nicht genügend ermittelt werden, da der betreffende Körper nicht immer oder nur in ganz unbedeutenden Mengen als Nebenprodukt bei der Darstellung der Carbanilidoverbindung erhalten wurde. — Indessen steht die Bildung beider Körper im Einklange mit der von H. Goldschmidt seinerzeit mitgeteilten Beobachtung hinsichtlich der Einwirkung von Phenylcyanat auf den aus Benzylchlorid und Syn-Aldoxim entstehenden Benzyläther.

Die Aufschlüsse, die die Versuche mit diesem zweiten Körper ergaben, soweit sie infolge der geringen Mengen angestellt werden konnten, sind kurz zusammengefasst die folgenden:

Die Bildung dieses Körpers wurde schon gleich bei den zuerst angestellten Versuchen vermutet, was an dem nicht einheitlichen Schmelzpunkt des Carbanilidoprodukts zu erkennen war. Das hierbei zur Anwendung gekommene Phenylcyanat, aus Phenylurethan und Phosphorsäureanhydrid dargestellt, erwies sich als salzsäurefrei. — Späterhin wurde der Körper, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen erhalten, als zu den Versuchen Phenylcyanat verwendet wurde, das aus den

Farbwerken von Meister Lucius und Brüning in Höchst a/M. gütigst zur Verfügung gestellt war und das Spuren von Salzsäure enthielt. Die Trennung dieses Körpers von dem Carbanilidoprodukt gelang in der Weise, dass nach dem Verdunsten der Benzollösung der gelbe krystallinische Rückstand, das Reaktionsprodukt von Stickstoffbenzylanisaldoxim und Phenylcyanat, mit Äther gewaschen und dieser Waschäther für sich allein behandelt wurde, wie schon im Eingange der Arbeit erwähnt worden ist. Nach dem Verdunsten dieses Waschäthers hinterblieb ein teils öliger, teils krystallinischer gelber Rückstand mit nicht einheitlichem Schmelzpunkt (etwa 140° — 143°). Nach Zusatz von Benzol ging ein Teil in Lösung, der andre unlösliche Teil, auf Thon getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisiert, lieferte weisse seidene Nädelchen vom Schmelzpunkt 176°. Der in Benzol gelöste Teil erwies sich als das Carbanilidoprodukt vom Schmelzpunkt 128°, das teilweise in dem Waschäther sich gelöst hatte.

Durch die Anwesenheit von Salzsäure in dem Phenylcyanat lag anfangs die Vermutung nahe, dass durch die Salzsäure ein Umlagerungsprodukt unveränderten Anisstickstoffäthers sich gebildet haben könne. Das Molekulargewicht bestätigt diese Annahme.

Gefriermethode in Phenol (K = 70).

g Substanz.	g Phenol.	Erniedrigung.	Molekulargewicht.
0,1420	19,35	0,200	256
0,2351	19,35	0,350	242
0,2477	19,35	0,380	236

Das Molekulargewicht des Anisstickstoffäthers ist 241.

Späterhin erwies sich jedoch diese Annahme als irrig, da der Schmelzpunkt des Umlagerungsprodukts des Anisstickstoffäthers bei 131° liegt, während der in Frage stehende Körper erst bei 167° schmilzt. Ein weiterer

Beweis, der nicht für das Umlagerungsprodukt spricht, ist der, dass der Körper, im Reagensrohr für sich erhitzt, Phenylcyanat abspaltet, was an dem stechenden Geruch zu erkennen ist, woraus zu schliessen ist, dass, wie in dem Carbanilidoprodukt, die Cyanatgruppe eingetreten ist. — Um zu sehen, ob sich in dem Körper bei der Behandlung von Natriumalkoholat ebenfalls Kohlensäure abspaltet, wie dies im Carbanilidoprodukt der Fall ist, wurde er mit diesem Agens in alkoholischer Lösung behandelt, die Lösung mit Wasser verdünnt und Kohlensäure eingeleitet. Nach dem Ausziehen mit Äther und mehrmaligem Waschen mit Wasser blieben nach dem Verdunsten des Äthers weisse sternförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 167° zurück, ein Beweis, dass sich keine Kohlensäure abgespalten hatte. Eine weitere Vermutung, dass vielleicht in dem Körper wegen seines so veränderlichen, unregelmässigen Schmelzpunktes (er schwankte zwischen 167° und 177°, je nachdem er aus Äther oder heissem Alkohol umkrystallisiert wurde) noch unveränderter Anisstickstoffäther vorhanden sein könnte, der nicht mit Phenylcyanat in Reaktion getreten war, erwies sich ebenfalls als unrichtig. Da aus seinen Lösungen bekanntlich der unveränderte Anisstickstoffäther durch gasförmige Salzsäure als Umlagerungsprodukt gefällt wird, wurde zu diesem Zwecke in die Lösung des Körpers gasförmige Salzsäure eingeleitet. Die Lösung jedoch blieb klar, unveränderter Anisstickstoffäther war demnach nicht vorhanden. — Schliesslich glaubte man, dem so sehr veränderlichen Schmelzpunkt nach zu urteilen, dass ein krystallinisches Gemisch von dem Carbanilidoprodukt und gebildetem Diphenylharnstoff vorliege. Es wurde deshalb synthetisch ein krystallinisches Gemenge beider Verbindungen in molekularen Mengen dargestellt. Aus heissem Alkohol schied sich nach und nach ein Körper in weissen Nädelchen von anscheinend einheitlichem Krystallhabitus aus; der Schmelzpunkt jedoch lag bei 128°. Selbst durch ge-

trennte Krystallisation war kein Produkt zu erhalten, bei dem die Mischungsverhältnisse von Diphenylharnstoff zu dem Carbanilidoprodukt solche waren, dass ein Gemenge beider von dem Schmelzpunkt 167° erzielt werden konnte.

Weitere diesbezügliche Versuche sind, wie schon erwähnt wurde, im Gange.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind im wesentlichen folgende:

1) Die direkte synthetische Darstellung der Fellrathschen Methylbase I durch Einwirkung von Benzylamin auf Benzoylchlorid, Überführen des Reaktionsprodukts mittelst Phosphorpentachlorid in das Benzoylbenzylimidchlorid und Behandeln dieses Imidchlorids mit Monomethylanilin.

2) Die synthetische Darstellung der Fellrathschen Phenylimidobase durch Behandlung von Benzoylbenzylimidchlorid und Anilin.

3) Durch Behandlung von Stickstoffbenzylanisaldoxim mit Phenylisocyanat und nachherige Abspaltung von Kohlensäure mittelst Natriumalkoholat entsteht

Benzyl-Phenyl-Methoxybenzenylamidin.

$$C_6H_4(OCH_3) . C \begin{cases} N . C_6H_5 \\ N < \begin{matrix} CH_2 . C_6H_5 \\ H. \end{matrix} \end{cases}$$

4) Die Konstitution des letzteren ergiebt sich aus seiner Synthese vermittelst Anilin, Anissäurechlorid und Benzylamin, sowie aus seinem Verhalten bei der Reduktion.

5) Anisylamin liefert mit Benzanilidimidchlorid ein Amidin, das dem eben erwähnten Amidin isomer ist. Die Isomerie beruht darauf, dass einmal der Anisrest,

das andremal der Benzylrest in der Imidgruppe enthalten ist nach folgenden beiden Formeln:

$$\text{I.}\quad C_6H_4(OH_3)C\begin{cases} \diagup\!\!\!\diagup N\,.\,C_6H_5 \\ \diagdown N\begin{cases} CH_2\,.\,C_6H_5 \\ H \end{cases} \end{cases}$$

Amidin aus Anisanilidimidchlorid und Benzylamin = Benzyl-Phenyl-Methoxybenzenylamidin.

$$\text{II.}\quad C_6H_5\,.\,C\begin{cases} \diagup\!\!\!\diagup N\,.\,C_6H_5 \\ \diagdown N\begin{cases} CH_2\,.\,C_6H_4(OCH_3) \\ H \end{cases} \end{cases}$$

Amidin aus Benzanilidimidchlorid und Anisylamin = Anisyl-Phenyl-Benzenylamidin.

6) Aus der Überführung des von Kohlendioxyd befreiten Öls in die Hydrazidverbindung geht hervor, dass bei Behandlung des Carbanilidoprodukts mit Natriumalkoholat ein Molekül Aldehyd eines Gemisches sich abspaltet, neben der Bildung des Amidins, bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak dagegen sich zwei Aldehydreste abspalten. Die Erkennung der Bestandteile des Gemisches geschah durch Schmelzen mit Kalihydrat.

7) Substituiertes Ammoniak, beispielsweise Benzylamin, wirkt auf das Carbanilidoprodukt nicht ein; es findet keine Abspaltung von Kohlendioxyd statt.

8) Übereinstimmend mit früheren Angaben wurden bei der Behandlung von Stickstoffbenzylanisaldoxim mit Phenylisocyanat zwei Körper erhalten, von denen dem einen die folgende Formel beigelegt wird:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\begin{cases} O\,.\,CH_3 \\ H \qquad H \\ \dot{C} - \dot{N} - CH\,.\,C_6H_5, \end{cases} \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 - N - CO - O \end{array}$$

während die Konstitution des zweiten Körpers nicht genügend festgestellt werden konnte, da seine Bildung in nur ganz geringen Mengen stattfand.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Breunlin, wurde geboren am 16. Juni 1867 als Sohn des technischen Direktors E. Breunlin zu Mannheim. Meinen ersten Unterricht genoss ich in dem Privat-Institut von Dr. Th. Maurer zu Darmstadt, besuchte hierauf das dortige Realgymnasium und verliess das letztere im März 1887 mit dem Zeugnis der Reife. Hierauf bezog ich die technische Hochschule daselbst, sodann die Universitäten Giessen und Erlangen, die letztere, um meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Beckmann, zu folgen.

Ich hörte während meiner Studienzeit die Vorlesungen der Herren Professoren Städel, Himstedt, Naumann, Beckmann, Streng, Wiedemann und Oebbeke und arbeitete zuletzt in dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Erlangen unter Leitung des Herrn Prof. Beckmann.